

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 725 272 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
07.08.1996 Patentblatt 1996/32

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: G01N 30/96

(21) Anmeldenummer: 96810015.6

(22) Anmeldetag: 09.01.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE ES FR GB IT LI NL

- Läubli, Markus  
CH-9100 Herisau (CH)
- Zähler, Paul  
CH-9100 Herisau (CH)

(30) Priorität: 01.02.1995 CH 272/95

(71) Anmelder: METROHM AG  
CH-9100 Herisau (CH)

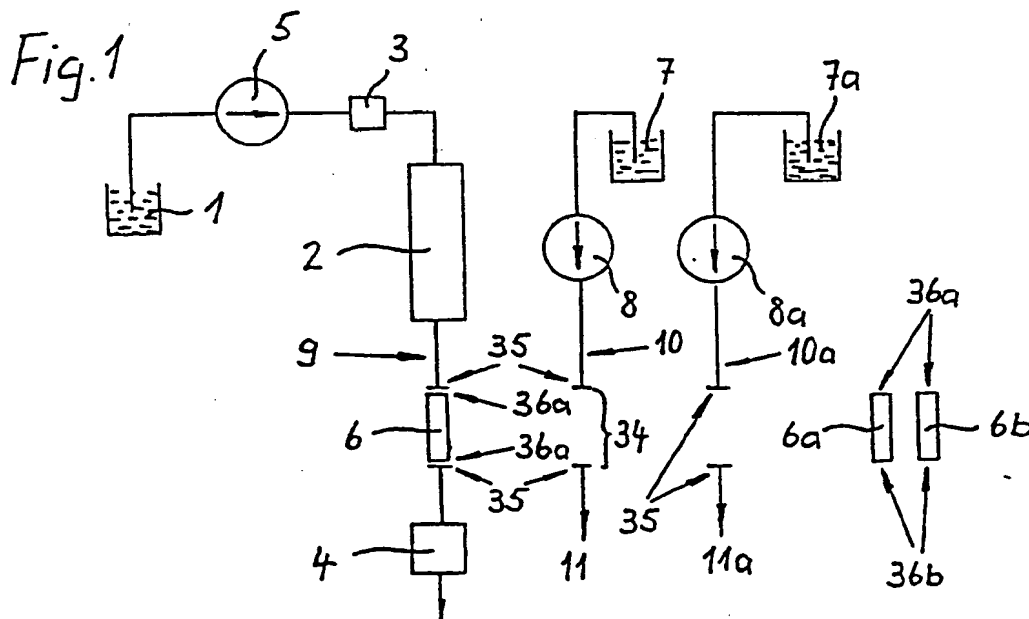
(74) Vertreter: Hepp, Dieter et al  
Hepp, Wenger & Ryffel AG,  
Friedtalweg 5  
CH-9500 Wil (CH)

(72) Erfinder:  
• Schäfer, Helwig  
9100 Herisau (CH)

(54) **Vorrichtung zur Ionenchromatografie und Verfahren zum zyklischen Regenerieren von mehreren Suppressoren einer solchen Vorrichtung**

(57) Zum Regenerieren mehrerer Suppressoren (6,6a,6b), die in einer Vorrichtung zur Ionenchromatografie abwechselnd eingesetzt werden, ist neben einem Analyseweig (9) wenigstens ein zusätzlicher Behandlungsweig (10,10a) vorgesehen, durch den eine Behandlungsflüssigkeit (7,7a) geleitet werden kann. Der Analyseweig (9) und der Behandlungsweig (10,10a)

weisen je eine Lücke (34) auf, in welche die Suppressoren (6,6a,6b) abwechselungsweise eingesetzt werden können. Zum Einsetzen eines Suppressors in einen Leitungszweig wird der Suppressor relativ zu dem Leitungszweig bewegt, bis die Anschlussöffnungen (36a, 36b) des Suppressors auf dazu korrespondierende Leitungsöffnungen (35) der Lücke des betreffenden Leitungszweigs ausgerichtet sind.



EP 0 725 272 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Ionenchromatografie und ein Verfahren zum zyklischen Regenerieren von mehreren in einer Vorrichtung zur Ionenchromatografie eingesetzten Suppressoren.

Bei der Ionenchromatografie handelt es sich um eine Form der Flüssigchromatografie, die zur Analyse von ionischen Spezies verwendet wird. Für die Elution werden Elektrolyte verwendet, wobei die Retentionszeiten der einzelnen Ionen durch deren Affinitäten zur stationären Phase bestimmt werden. Die Detektion der getrennten Ionen erfolgt in der Regel durch Messung der Leitfähigkeit. Bei der sogenannten Einsäulentechnik wird das von der Trennsäule ablaufende Eluat direkt einem Detektor zugeführt. Dies hat den Nachteil, dass die Detektion der zu analysierenden Ionen durch die Leitfähigkeit des verwendeten Elutionsmittels beeinträchtigt wird. Die Leitfähigkeit des Elutionsmittels wird durch die Ionen der zu analysierenden Probe nur unwesentlich verändert und die Detektion dieser Änderung bereitet erhebliche Schwierigkeiten.

Zur Lösung dieses Problems wurde bereits vor längerer Zeit die Verwendung der sogenannten Zweisäulentechnik vorgeschlagen, bei der das von der Trennsäule ablaufende Eluat zunächst durch eine der Trennsäule nachgeschaltete Suppressorsäule geleitet und erst anschliessend der Detektionseinheit zugeführt wird. Die Suppressorsäule enthält einen Ionentauscher, der dazu geeignet ist, die hohe Hintergrundleitfähigkeit des Elutionsmittels chemisch zu reduzieren. Gleichzeitig wird die zu analysierende Probe nach Möglichkeit in eine stärker leitende Form überführt. Zur Reduktion der Hintergrundleitfähigkeit findet in der Suppressorsäule ein Ionenaustausch statt. Da die Suppressorsäule nur eine begrenzte Ionentausch-Kapazität hat, muss sie von Zeit zu Zeit regeneriert werden. Dazu wird wenigstens eine Behandlungsflüssigkeit durch den Suppressor geleitet. In der Regel handelt es sich bei einer ersten Behandlungsflüssigkeit um eine Säure oder eine Lauge, die zum Aufladen des Ionentauschers verwendet wird, bei einer zweiten Behandlungsflüssigkeit kann es sich z.B. um Wasser handeln, das durch die Suppressorsäule geleitet wird. Dazu müssten abwechselungsweise unterschiedliche Leitungen an die Suppressorsäule angeschlossen werden.

Um diesen Vorgang zu erleichtern wurde in der US-3,920,397 bereits vorgeschlagen, zwei Suppressorsäulen nebeneinander zu verwenden und diese über Mehrwegventile mit den entsprechenden Anschlussleitungen zu verbinden, so dass durch die Wahl der Ventilstellungen abwechselungsweise eine der Suppressorsäulen nacheinander mit den verschiedenen Behandlungsmittel-Quellen verbunden werden kann, während die andere mit dem Ausgang der Trennsäule verbunden ist und in einem Analyseprozess benutzt wird. Die Ventilschaltung ermöglicht es, den zwischen der Trennsäule und dem Detektor in den Analysekreis eingekoppelten

Suppressor bei Bedarf durch Umschalten der Ventile durch einen regenerierten Suppressor zu ersetzen und den ersetzten Suppressor zur Regeneration mit einer Behandlungsmittel-Quelle zu verbinden. Die dazu erforderliche Ventilanordnung ist allerdings sehr aufwendig: Jede Suppressorsäule hat zwei Anschlussöffnungen und jede dieser Anschlussöffnungen muss mit einem Ventil verbunden sein, durch das es mit verschiedenen Leitungen, die ebenfalls an dem Ventil angeschlossen sein müssen, verbunden werden kann.

Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, eine Möglichkeit zum zyklischen Regenerieren von mehreren Suppressoren zu schaffen, die einen einfacheren Aufbau der zum Anschliessen der verschiedenen Leitungen an die einzelnen Suppressoren benötigten Vorrichtung erlaubt. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch ein Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1 und eine Vorrichtung mit den Merkmalen von Anspruch 3 gelöst.

Im Gegensatz zu den bekannten Systemen, bei denen die verschiedenen Leitungen durch die Wahl einer Ventilstellung einem Suppressor zugeordnet werden, werden hier die Suppressoren selbst relativ zu den Leitungen bewegt um die gewünschte Zuordnung herzustellen. Dazu werden mehrere Leitungszweige verwendet, in welche die Suppressoren abwechselnd eingesetzt werden. Ein erster Leitungszweig verbindet den Ausgang der Trennsäule mit einem Detektor. Dieser Leitungszweig wird im folgenden auch als Analyseweig bezeichnet. Zusätzlich wird wenigstens ein weiterer Leitungszweig verwendet, der im folgenden auch als Behandlungszweig bezeichnet wird. Jeder Leitungszweig weist eine Lücke auf, in die ein Suppressor eingesetzt werden kann. Der Suppressor wird dazu relativ zu dem Leitungszweig in eine Lage bewegt, in der er als Leitungsstück die Lücke des betreffenden Leitungszweigs überbrückt.

Während einer Analyseperiode ist jeweils einer der Suppressoren als Leitungsstück in den Analyseweig eingesetzt. Nach jeweils einer Analyseperiode wird dieser Suppressor durch einen regenerierten Suppressor ersetzt und der ersetzte Suppressor wird zur Regeneration nacheinander in einen oder mehrere Behandlungszweige eingesetzt, über die jeweils wenigstens eine Behandlungsflüssigkeit durch den eingesetzten Suppressor geleitet wird. Die Dauer einer Analyseperiode kann auf verschiedene Arten festgelegt werden. Es kann sich zum Beispiel um ein festes Zeitintervall handeln, nach dem der in den Analyseweig eingesetzte Suppressor durch einen regenerierten Suppressor ersetzt wird. Bevorzugt wird die Dauer einer Analyseperiode jedoch durch die Dauer der durchzuführenden Analysen bestimmt, wobei der Suppressor nach der Analyse von einer oder mehreren Proben ersetzt wird. Besonders vorteilhaft ist es, wenn der in den Analyseweig eingesetzte Suppressor nach der Analyse von jeweils einer Probe durch einen regenerierten Suppressor ersetzt wird. Dies hat den Vorteil, dass die Analyse jeder

einzelnen Probe mit einem frisch regenerierten Suppressor begonnen wird, so dass bei allen Analysen dieselben Rahmenbedingungen gelten.

Wird der zu regenerierende Suppressor in mehrere Behandlungszweige eingesetzt, so geschieht dies in der Regel in einer fest vorgeschriebenen Reihenfolge, so dass die verschiedenen Behandlungsflüssigkeiten in einer bestimmten Reihenfolge durch den Suppressor geleitet werden. Der so regenerierte Suppressor wird später wieder als Ersatz für einen anderen verbrauchten Suppressor in den Analysezeitweig eingesetzt. Auf diese Weise werden die Suppressoren abwechselnd in den Analysezeitweig eingesetzt und zyklisch regeneriert.

Durch die Verwendung einzelner Leitungszweige und die Tatsache, dass beim Einsetzen eines Suppressors dieser selbst relativ zu dem betreffenden Leitungszweig bewegt und in eine Lücke desselben eingesetzt wird, kann auf die aufwendigen Ventilschaltungen verzichtet werden. Eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung zur Ionenchromatografie weist neben einem Analysezeitweig mehrere Behandlungszweige auf, die mit je einer Behandlungsmittel-Quelle verbunden sind, so dass ein Behandlungsmittel durch den in einen solchen Leitungszweig eingesetzten Suppressor geleitet werden kann. Jeder der Leitungszweige weist eine Lücke auf und jeder der Suppressoren ist derart bewegbar gelagert, dass er in Bezug auf jeden Leitungszweig in eine Lage bringbar ist, in der er als Leitungsstück die Lücke des betreffenden Leitungszweigs überbrückt.

Die üblicherweise verwendeten Suppressoren weisen eine erste Anschlussöffnung auf, die durch ein als Ionentauscher-Reservoir dienendes Leitungsstück mit einer zweiten Anschlussöffnung verbunden ist. Die Lücken der Leitungszweige sind durch je zwei Leitungsöffnungen begrenzt. Jeder der Suppressoren ist dabei zum Einsetzen in einen Leitungszweig in eine Lage bringbar, in der jede seiner Anschlussöffnungen auf eine der Leitungsöffnungen der Lücke des betreffenden Leitungszweigs ausgerichtet ist.

Bevorzugt werden wenigstens gleich viele Suppressoren wie Leitungszweige verwendet, die in einer festen Reihenfolge, in der jeder Suppressor einen Vorgänger und einen Nachfolger hat, abwechselnd in die Leitungszweige eingesetzt werden. Dabei ist während jeder Analyseperiode in jedem Leitungszweig ein Suppressor eingesetzt und nach jeweils einer Analyseperiode wird jeder in einen Leitungszweig eingesetzte Suppressor durch seinen Nachfolger ersetzt. Bei diesem Vorgehen haben die Leitungszweige eine bestimmte Reihenfolge, in der jeder Suppressor nacheinander in die einzelnen Leitungszweige eingesetzt wird. Die Reihenfolge der Leitungszweige wird dabei gemäss dem gewünschten Ablauf des Zyklus gewählt, den die Suppressoren zyklisch durchlaufen sollen. In der Regel folgt auf den Analysezeitweig ein erster Behandlungszweig, durch den zum Regenerieren eines Suppressors eine Säure oder eine Lauge geleitet werden kann und da-

nach einer zweiten Behandlungszweig, durch den zum Spülen des Suppressors eine neutrale Flüssigkeit wie z.B. Wasser geleitet werden kann. Bei diesem Vorgehen werden die Behandlungszweige optimal ausgenutzt, da während jeder Analyseperiode in jeden Behandlungszweig ein Suppressor eingesetzt ist. Die Suppressoren können somit besonders schnell regeneriert werden, so dass zum Ersetzen des in den Analysezeitweig eingesetzten Suppressors bereits nach einer kurzen Analyseperiode ein regenerierter Suppressor zur Verfügung steht.

Die Suppressoren werden vorzugsweise so gelagert, dass sie auf einer geschlossenen Bahn bewegbar sind. Die Lücken der Leitungszweige werden dabei in Bezug auf diese Bahn derart angeordnet, dass jeder Suppressor durch eine entlang seiner Bahn verlaufende Bewegung in einen beliebigen der Leitungszweige einsetzbar ist. Bei der geschlossenen Bahn kann es sich z.B. um eine Kreisbahn handeln, es kann sich jedoch auch um eine andersartige geschlossene Bahn handeln. Charakteristisch für die geschlossene Bahn ist, dass ein Suppressor, wenn er in einer Richtung entlang seiner Bewegungsbahn bewegt wird, schliesslich wieder zu seinem Ausgangspunkt zurückkommt. Die geschlossene Bahn ist daher für das sequentielle, zyklisch zu wiederholende Einsetzen eines Suppressors in mehrere Leitungszweige besonders geeignet. Wenn von einer Bewegung entlang einer geschlossenen Bahn die Rede ist, so betrifft dies im Grunde genommen lediglich die Anschlussbereiche der Suppressoren, die auf die Lücken der Leitungszweige ausgerichtet werden müssen. Handelt es sich z.B. um einen Suppressor mit zwei Anschlussöffnungen, so gilt dieser im Sinne der hier verwendeten Definition als auf einer geschlossenen Bahn bewegbar gelagert, wenn durch Bewegen des Suppressors jede seiner Anschlussöffnungen entlang einer geschlossenen Bahn bewegbar ist.

Grundsätzlich können die einzelnen Suppressoren auf unterschiedlichen Bahnen bewegbar gelagert sein. Dazu ist es allerdings erforderlich, dass die Leitungsöffnungen der Lücke wenigstens eines Leitungszweigs grösser als die Anschlussöffnungen der Suppressoren ist, so dass die Anschlussöffnungen verschiedener Suppressoren an unterschiedlichen Stellen auf diese Leitungsöffnung ausrichtbar sind. Dies wird im Folgenden noch näher erläutert. Ein einfacherer Aufbau der gesamten Anordnung ist allerdings möglich, wenn alle Suppressoren auf einer gemeinsamen, geschlossenen Bahn bewegbar gelagert sind.

Bei den auf einer geschlossenen Bahn bewegbar gelagerten Suppressoren lässt sich der zum Ersetzen der in die verschiedenen Leitungszweige eingesetzten Suppressoren nötige Aufwand wesentlich reduzieren. Die Suppressoren werden dazu durch eine Wirkverbindung derart gekoppelt, dass sie nur gemeinsam bewegt werden können, so dass die Position eines Suppressors von der Position der anderen Suppressoren abhängig ist. Die miteinander verbundenen Suppressoren sind

dabei gemeinsam in eine der Anzahl Suppressoren entsprechende Anzahl von Arbeitspositionen bringbar, in denen jeweils ein anderer Suppressor in den Analyse-  
zweig eingesetzt ist. Im einfachsten Fall handelt es sich  
auch hier um eine Anordnung, bei der alle Suppressoren  
auf einer gemeinsamen, geschlossenen Bahn bewegbar  
gelagert sind. Benachbarte Suppressoren können dann  
z.B. durch ein als Wirkverbindung dienendes Distanzelement  
auf einem bestimmten Abstand gehalten werden. Beispielsweise  
kann eine über mehrere Kettenräder umlaufende, geschlossene  
Gliederkette verwendet werden, an der die einzelnen Suppressoren  
befestigt sind. Eine alternative Möglichkeit besteht darin,  
die Suppressoren auf der gemeinsamen Bewegungsbahn  
so dicht nebeneinander anzuordnen, dass sie sich gegenseitig  
berühren. Auch in diesem Fall können die Suppressoren  
nur gemeinsam bewegt werden und es besteht in diesem Sinne  
ebenfalls eine Wirkverbindung zwischen den Suppressoren.  
Aber auch wenn nicht alle Suppressoren auf einer gemeinsamen  
Bewegungsbahn liegen, so können diese dennoch durch eine  
Wirkverbindung gekoppelt werden um das Ausrichten der  
Suppressoren auf die Lücken der Leitungszweige zu erleichtern.

Durch das Einsetzen eines Suppressors in den Analyse-  
zweig wird aufgrund der zwischen den Suppressoren bestehenden  
Wirkverbindung in jeden der weiteren Leitungszweige  
gleichzeitig ebenfalls ein Suppressor eingesetzt. Sind die  
Suppressoren auf einer gemeinsamen, geschlossenen Bahn  
gelagert, so werden sie bevorzugt mit gleichen Abständen  
über die Länge der Bahn verteilt angeordnet. Die Abstände  
der Leitungszweige bzw. ihrer Lücken werden dabei an die  
Abstände der Suppressoren angepasst, so dass gleichzeitig  
in jeden Leitungszweig einer der Suppressoren eingesetzt  
werden kann.

Eine bevorzugte Art zum Erzeugen einer Wirkverbindung  
zwischen den einzelnen Suppressoren besteht darin, alle  
Suppressoren an einem gemeinsamen, bewegbar gelagerten  
Verbindungskörper zu befestigen. Zusätzliche Vorteile  
ergeben sich dabei, wenn sich die Anschlussöffnungen der  
Suppressoren in einer Aussenfläche des Verbindungskörpers  
befinden und der Verbindungskörper derart bewegbar  
gelagert ist, dass die Leitungsöffnungen der Leitungszweige  
immer im Bereich dieser Aussenfläche liegen. Die  
Leitungsöffnungen werden dabei durch die Aussenfläche des  
Verbindungskörpers verschlossen, sofern sich nicht die  
Anschlussöffnung eines Suppressors in ihrem Bereich befindet.  
Während dem Ersetzen eines Suppressors kann somit keine  
Flüssigkeit aus der betreffenden Leitungsöffnung austreten.

Das soeben beschriebene Verschliessen der Leitungsöffnungen  
durch die Aussenfläche des Verbindungskörpers kann auch  
ausgenutzt werden um bei eingesetztem Suppressor die  
ausserhalb der Anschlussöffnung des Suppressors liegenden  
Bereiche der darauf ausgerichteten Leitungsöffnung zu  
verschliessen. Da-

mit können problemlos Leitungsöffnungen verwendet  
werden, die grösser als die Anschlussöffnungen der  
Suppressoren sind. Dieser Vorteil kann ausgenutzt werden  
indem eine Leitungsöffnung bewusst grösser als die  
Anschlussöffnungen der Suppressoren gestaltet wird,  
so dass die Anschlussöffnungen verschiedener Suppressoren  
an unterschiedlichen Stellen auf diese Leitungsöffnung  
ausrichtbar sind. Anstelle einer einzelnen Leitungsöffnung  
können auch mehrere Teilöffnungen verwendet werden,  
die durch Leitungen direkt miteinander verbunden sind.  
Die Anschlussöffnungen verschiedener Suppressoren können  
dann auf unterschiedliche Teilöffnungen dieser  
Leitungsöffnung ausgerichtet werden. Die miteinander  
verbundenen Teilöffnungen gelten im Sinne der hier  
verwendeten Definition als eine Leitungsöffnung.  
Durch die Verwendung von wenigstens einer grösseren  
Leitungsöffnung, auf die die Anschlussöffnungen  
verschiedener Suppressoren an unterschiedlichen Stellen  
ausrichtbar sind, ergeben sich verschiedene vorteilhafte  
Möglichkeiten um die an einem gemeinsamen  
Verbindungskörper befestigten Suppressoren abwechselnd  
in die verschiedenen Leitungszweige einzusetzen,  
wobei es nicht notwendig ist, dass die Suppressoren  
auf einer gemeinsamen, geschlossenen Bahn bewegbar  
gelagert sind.

Besonders einfach gestaltet sich das zyklische Ersetzen  
der Suppressoren wenn der Verbindungskörper um eine  
Rotationsachse drehbar gelagert ist, so dass jede  
Anschlussöffnung entlang einer Kreisbahn bewegbar  
ist. Es kann sich z.B. um einen zylinderförmigen  
Verbindungskörper handeln, wobei die Anschlussöffnungen  
der Suppressoren entweder in der Mantelfläche oder in  
einer Stirnfläche des Zylinders vorgesehen sein können.

Um das zyklische Regenerieren der Suppressoren zu  
Automatisieren kann jeder Suppressor mit einem  
Bewegungsantrieb gekoppelt werden, der mit einer  
Steuereinrichtung verbunden ist. Durch Aktivieren des  
Bewegungsantriebs kann dabei jeder Suppressor in die  
verschiedenen Leitungszweige eingesetzt werden.

Da mit der beschriebenen Vorrichtung auch häufiges  
Regenerieren der Suppressoren problemlos und ohne  
Behinderung des Analysevorgangs möglich ist, werden  
bevorzugt Suppressoren mit einem im Vergleich zu den  
herkömmlichen Suppressorsäulen relativ kleinen Volumen,  
vorzugsweise von 50 bis 500 mm<sup>3</sup>, verwendet. Dabei wird  
der in den Analyse-  
zweig eingesetzte Suppressor vorzugsweise nach der  
Analyse von jeweils einer Probe ausgewechselt.

Die Erfindung ist im Folgenden anhand von Ausführungs-  
beispielen näher beschrieben. Es zeigen:

Figur 1 Die schematische Darstellung einer Vorrichtung zur  
Ionenchromatografie mit einem Analyse-  
zweig und zwei Behandlungszweigen und mit drei  
Suppressoren, die abwechselnd in diese Leitungszweige  
eingesetzt werden,

- Figur 2 Die in Figur 1 gezeigte Vorrichtung in einem anderen Verfahrens stadium,
- Figur 3 Die schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Ionenchromatografie mit drei Leitungszweigen und drei Suppressoren, von denen jeweils einer in jeden der Leitungszweige eingesetzt ist,
- Figur 4 Die schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Ionenchromatografie mit einem Analysezeitweig und einem Behandlungszweig, der über ein Ventilelement wahlweise mit einer von zwei Behandlungsmittel-Quellen verbindbar ist,
- Figur 5 Die Schnittdarstellung des Suppressorteils einer Vorrichtung zur Ionenchromatografie gemäss Ebene A-A in Figur 6,
- Figur 6 Die Schnittdarstellung gemäss Ebene B-B in Figur 5,
- Figur 7 Die Schnittdarstellung eines alternativen Suppressorteils einer Vorrichtung zur Ionenchromatografie gemäss Ebene C-C in Figur 8,
- Figur 8 Die Ansicht des in Figur 7 dargestellten Suppressorteils von oben, und
- Figur 9 Die Schnittdarstellung eines weiteren Suppressorteils, in dem die Suppressoren an einem gemeinsamen, linear bewegbar gelagerten Verbindungsteil befestigt sind.

Die in Figur 1 in schematischer Form dargestellte Vorrichtung zur Ionenchromatografie weist einen Analysezeitweig 9 und zwei Behandlungszweige 10, 10a auf. Der Analysezeitweig 9 verbindet den Ausgang einer Trennsäule 2 mit einem Detektor 4. Die Detektion der getrennten Ionen erfolgt in der Regel durch Messung der Leitfähigkeit. Eingangsseitig wird der Trennsäule über eine Pumpe 5 ein Elutionsmittel zugeführt. Zwischen der Pumpe 5 und der Trennsäule 2 befindet sich eine Einrichtung 3 zur Aufgabe einer zu analysierenden Probe. In den Analysezeitweig 9 ist ein erster Suppressor 6 eingesetzt. Während der Analyse wird das von der Trennsäule 2 ablaufende Eluat durch den ersten Suppressor 6 geleitet und anschliessend dem Detektor 4 zugeführt. Der Suppressor 6 hat die Aufgabe, die Leitfähigkeit des Elutionsmittels 1 zu reduzieren, so dass die in dem von der Trennsäule 2 ablaufenden Eluat enthaltenen Ionen der Probe genauer detektiert werden können. Dabei findet in dem Suppressor 6 ein Ionentausch statt und mit der Zeit wird die Kapazität des Suppressors erschöpft.

Der in den Analysezeitweig 9 eingesetzte Suppressor

6 muss daher von Zeit zu Zeit regeneriert werden. Um auch während der Regeneration des Suppressors weitere Analysen durchführen zu können wird der in den Analysezeitweig 9 eingesetzte Suppressor 6 nach jeweils einer Analyseperiode durch einen regenerierten Suppressor ersetzt. Zur Regeneration des ersetzten Suppressors sind zwei Behandlungszweige 10, 10a vorgesehen, die über je eine Pumpe 8, 8a mit je einer Behandlungsmittel-Quelle 7, 7a verbunden sind. Auf der anderen Seite sind die Behandlungszweige 10, 10a mit Abflussleitungen 11, 11a verbunden. Um die Suppressoren in die verschiedenen Leitungszweige 9, 10, 10a einsetzen zu können, weist jeder dieser Leitungszweige eine Lücke 34 auf, die durch zwei Leitungsöffnungen 35 begrenzt ist. Die Suppressoren 6, 6a, 6b haben je eine erste Anschlussöffnung 36a, die durch ein als Ionentauscher-Reservoir dienendes Leitungsstück mit einer zweiten Anschlussöffnung 36b verbunden ist. Die einzelnen Suppressoren sind nun derart bewegbar gelagert, dass sie in die verschiedenen Leitungszweige eingesetzt werden können. Ist ein Suppressor 6 in einen Leitungszweig 9 eingesetzt, so sind seine Anschlussöffnungen 36a, 36b auf die Leitungsöffnungen 35 der Lücke dieses Leitungszweigs 9 ausgerichtet. Der Suppressor 6 überbrückt somit als Leitungsstück die Lücke des Leitungszweigs 9.

In Figur 2 ist dieselbe Vorrichtung zu einem etwas späteren Zeitpunkt dargestellt, nachdem der Suppressor 6 durch einen regenerierten Suppressor 6b ersetzt wurde. Der ersetzte Suppressor 6 wurde in den ersten Behandlungszweig 10 eingesetzt und durch die Pumpe 8 wird zur Regeneration eine Säure durch den ersetzten Suppressor 6 gepumpt. Nach einer gewissen Zeit wird der Suppressor 6 aus dem ersten Behandlungszweig 10 entfernt und in Pfeilrichtung 12 zu der Lücke des zweiten Behandlungszweigs 10a bewegt und dort eingesetzt. Danach wird durch die Pumpe 8a Wasser durch den Suppressor 6 gepumpt. Schliesslich wird der danach wieder vollständig regenerierte Suppressor 6 auch aus dem zweiten Behandlungszweig 10a entfernt und in Pfeilrichtung 12a in eine Warteposition gebracht, in der er die ursprüngliche Position (siehe Figur 1) des Suppressors 6a einnimmt. In einem nächsten Schritt würde der nunmehr in den Analysezeitweig 9 eingesetzte Suppressor 6b durch den regenerierten Suppressor 6a ersetzt und der Suppressor 6b würde nacheinander in die Behandlungszweige 10, 10a eingesetzt, gleich wie dies für den Fall des Suppressors 6 soeben beschrieben wurde. Die Suppressoren 6, 6a, 6b werden zyklisch in die Leitungszweige 9, 10, 10a eingesetzt, wobei während jeweils einer Analyseperiode einer der Suppressoren in den Analysezeitweig 9 eingesetzt ist.

Bei dem soeben beschriebenen Beispiel stehen immer zwei vollständig regenerierte Suppressoren bereit, bevor der Dritte, in den Analysezeitweig eingesetzte Suppressor, ersetzt werden muss. Ersichtlicherweise könnte daher bei ansonsten gleichbleibendem Verfahrensablauf auf einen der Suppressoren verzichtet werden.

In dem Beispiel der Figuren 1 und 2 ist das Grundprinzip der Vorrichtung dargestellt. Aus praktischen Gründen werden jedoch etwas abweichende Verfahrensabläufe bevorzugt. Ein solch bevorzugter Verfahrensablauf ist in Figur 3 dargestellt. Die Vorrichtung gemäss Figur 3 entspricht an sich in allen Punkten derjenigen gemäss Figur 1 und 2. Sie unterscheidet sich lediglich durch die Position der Suppressoren. Während einer Analyseperiode befindet sich hier in jedem Leitungszweig 9a, 10, 10a ein Suppressor 6c, 6d, 6e. Dies hat mehrere Vorteile: Während der meisten Zeit ist in jedem Leitungszweig ein Suppressor eingesetzt, so dass das Auslaufen von Behandlungsflüssigkeit aus vorübergehend nicht besetzten Lücken von Leitungszweigen weitgehend verhindert werden kann. Ausserdem kann die Zeit einer Analyseperiode im vollen Umfang zum Regenerieren der in die Behandlungszweige 10, 10a eingesetzten Suppressoren 6d, 6e genutzt werden. Die Wartepositionen der in Figur 1 gezeigten Suppressoren 6a und 6b entfallen, da bei der Anordnung gemäss Figur 3 der in den zweiten Behandlungszweig 10a eingesetzte Suppressor 6e beim nächsten Wechsel direkt als regenerierter Suppressor in den Analysezw. 9a eingesetzt wird. Weitere Vorteile ergeben sich mit Bezug auf die Konstruktion der erforderlichen Vorrichtung, was aus den Figuren 5 bis 8 ersichtlich ist.

Figur 4 zeigt in schematischer Form eine Vorrichtung zur Ionenchromatografie mit lediglich zwei Leitungszweigen 9b und 10b. Das Vorgehen beim zyklischen Ersetzen der Suppressoren entspricht dem zu Figur 3 gesagten. Hingegen kann der einzige Behandlungszweig 10b über ein Schaltventil 14 wahlweise mit einer von mehreren Behandlungsmittel-Quellen 7b, 7c verbunden werden.

Figur 5 zeigt die Schnittdarstellung einer Suppressoranordnung für eine Vorrichtung zur Ionenchromatografie wie sie schematisch in Figur 3 dargestellt ist. In Figur 6 ist die Schnittdarstellung gemäss Ebene B-B von Figur 5 dargestellt. Die Anordnung enthält 3 Suppressoren 20a, 20b, 20c, die an einem gemeinsamen Verbindungskörper 16 befestigt sind. Der Verbindungskörper 16 ist in einem Gehäuse 17 drehbar gelagert und durch eine Rotorwelle 18 mit einem als Bewegungsantrieb dienenden Motor 19 verbunden. Sämtliche ersten Anschlussöffnungen 37a liegen auf einer ersten Kreislinie 39 und sämtliche zweiten Anschlussöffnungen 37b liegen auf einer zweiten Kreislinie 40, wobei die Zentren der beiden Kreise mit der Drehachse des Verbindungskörpers 16 zusammenfallen. Durch Drehen des Verbindungskörpers 16 sind somit alle ersten Anschlussöffnungen entlang einer ersten Kreisbahn 39 und alle zweiten Anschlussöffnungen entlang einer zweiten Kreisbahn 40 bewegbar. Bei diesen Kreisbahnen handelt es sich um eine spezielle Form einer geschlossenen Bahn, entlang der die Suppressoren bzw. deren Anschlussöffnungen bewegbar sind. Die Suppressoren sind ausserdem in gleichen Abständen über die Länge dieser Kreisbahnen verteilt angeordnet.

Entlang diesen Kreisbahnen sind mit denselben Abständen die Leitungsöffnungen 41 der Lücken von drei Leitungszweigen angeordnet, von denen in Figur 5 jedoch lediglich zwei 9c, 10c dargestellt sind. Bei dem Leitungszweig 9c handelt es sich um den Analysezw., der den Ausgang der Trennsäule 2c mit einem Detektor 4c verbindet. Bei dem Leitungszweig 10c handelt es sich um einen Behandlungszweig, der einseitig mit einer Behandlungsmittel-Quelle 7b verbunden ist und auf der anderen Seite zu einem Abfluss 11b führt. Durch Drehen des gemeinsamen Verbindungskörpers 16, der zu diesem Zweck mit einem Drehantrieb 19 gekoppelt ist, können die einzelnen Suppressoren 20a bis 20c gemäss dem zu Figur 3 beschriebenen Verfahren abwechselungsweise in die einzelnen Leitungszweige eingesetzt werden.

Die Anschlussöffnungen 37a und 37b befinden sich bei diesem Beispiel in einer Aussenfläche des Verbindungskörpers 16. Durch die bereits beschriebene Lagerung dieses Verbindungskörpers ist sichergestellt, dass sich die Leitungsöffnungen 41 der Lücken der verschiedenen Leitungszweige immer im Bereich dieser Aussenfläche, hier der Stimfläche des Verbindungskörpers befinden. Damit wird erreicht, dass die Leitungsöffnungen 41 beim Drehen des Verbindungskörpers durch dessen Aussenfläche verschlossen werden, sofern sich nicht die Anschlussöffnung 37a, 37b eines Suppressors im Bereich einer Leitungsöffnung befindet. Damit ist sichergestellt, dass die in den Leitungszweigen geförderten Flüssigkeiten zu keinem Zeitpunkt im Bereich der Leitungsöffnungen austreten können.

Es ist darauf hinzuweisen, dass die tatsächlichen Grössenverhältnisse in den Figuren 5 bis 9 nicht wirklichkeitsgemäss wiedergegeben sind. Als Verbindungsleitungen werden bei der Flüssigchromatografie in der Regel Kapillaren mit einem Innendurchmesser von ca. 0,2 bis 0,5 mm verwendet. Die etwas dickeren, mit Ionentauscher-Harz gefüllten Körper 20a bis 20c der Suppressoren haben vorzugsweise einen Innendurchmesser 43 von 2 bis 5 mm und eine Länge 44 von ca. 20 bis 50 mm.

Es sei ausserdem darauf hingewiesen, dass die Anzahl der in einer Anordnung nach Figur 5 verwendeten Suppressoren und Leitungszweige ohne weiteres geändert werden kann. Insbesondere können auch lediglich zwei Suppressoren und zwei Leitungszweige verwendet werden, so dass sich eine Anordnung gemäss dem in Figur 4 dargestellten Prinzip realisieren lässt. Ausserdem könnten ohne weiteres mehr Suppressoren als Leitungszweige verwendet werden. An der Struktur der Vorrichtung ändert sich dadurch nichts.

Die Figuren 7 und 8 zeigen eine alternative Ausführungsvariante einer Suppressoranordnung, wobei Figur 7 eine Schnittdarstellung gemäss Ebene C-C in Figur 8 zeigt. Auch hier werden drei Suppressoren 24a bis 24c verwendet, die an einem gemeinsamen Verbindungskörper 22 befestigt sind. Bei dem Verbindungskörper handelt es sich um einen zylindrischen Körper, der um

seine Körperachse drehbar gelagert ist. Auch hier hat jeder Suppressor 24a bis 24c zwei Anschlussöffnungen 45a bis 45c, die auf gegenüberliegenden Seiten in der Mantelfläche des zylindrischen Verbindungskörpers 22 angeordnet sind. Die Suppressoren sind bei diesem Beispiel über die Länge des zylindrischen Verbindungskörpers verteilt angeordnet und im Gegensatz zu dem Beispiel von Figur 5 ist es hier nicht möglich, die Anschlussöffnungen der einzelnen Suppressoren durch Drehen des Verbindungskörpers abwechselnd in die selbe Lage zu bringen. Um die Suppressoren dennoch abwechselnd in die in Figur 8 dargestellten drei Leitungszweige einsetzen zu können werden zur Begrenzung der Lücken der Leitungszweige grössere Leitungsöffnungen verwendet, so dass es dennoch möglich ist, jeden Suppressor in jeden der Leitungszweige einzusetzen. Die Anschlussöffnungen der verschiedenen Suppressoren werden dabei an unterschiedlichen Stellen auf die speziell vergrösserten Leitungsöffnungen ausgerichtet. In Figur 7 sind zwei verschiedene Möglichkeiten zur Vergrösserung der Leitungsöffnungen dargestellt. Bei der in der linken Hälfte von Figur 7 dargestellten Leitungsöffnung 25 handelt es sich um einen länglichen Schlitz, der sich über einen wesentlichen Teil der Länge des rohrförmigen Gehäuses 23 erstreckt, in dem der Verbindungskörper 22 drehbar gelagert ist. Ersichtlicherweise wird der nicht auf die Anschlussöffnung 45c ausgerichtete Teil der Leitungsöffnung 25 durch die Aussenfläche des zylindrischen Verbindungskörpers verschlossen. Auf der rechten Seite von Figur 7 ist eine alternative Ausführungsvariante dargestellt, bei der anstelle eines länglichen Schlitzes 25 mehrere Teilöffnungen 26a bis 26c vorgesehen sind, die durch Leitungen miteinander verbunden sind.

Der Verbindungskörper 22 ist zum automatischen Wechseln und Regenerieren der Suppressoren mit einem Drehantrieb 19a gekoppelt.

Schliesslich zeigt Figur 9 die Schnittdarstellung einer weiteren Ausführungsvariante einer Suppressoranordnung, bei der die Suppressoren 28a, 28b ebenfalls an einem gemeinsamen Verbindungskörper 27 befestigt sind. Hier handelt es sich für einmal nicht um einen drehbar gelagerten Verbindungskörper sondern um einen linear verschiebbar gelagerten Körper mit zwei planparallelen Begrenzungsflächen 47. Das Funktionsprinzip entspricht dennoch weitgehend demjenigen des in Figur 7 gezeigten Beispiels. In diesem Fall ist es lediglich ein Leitungszweig, dessen Leitungsöffnungen aus mehreren miteinander verbundenen Teilöffnungen 31, 32 bestehen. Auch hier werden die "nicht benötigten" Teilöffnungen durch die Aussenfläche 47 des gemeinsamen Verbindungskörpers 27 verschlossen. Der Verbindungskörper 27 ist in Pfeilrichtung 30 bewegbar gelagert und mit einem linear Antrieb 29 gekoppelt. Eine solche Anordnung könnte z.B. in einer Vorrichtung gemäss Figur 4 verwendet werden. Mit nur unwesentlich grösserem Aufwand lässt sich diese Anordnung auch um einen Behandlungszweig und einen zusätzlichen

Suppressor erweitern, so dass ein Betrieb gemäss dem zu Figur 3 beschriebenen Verfahren möglich ist. Der Verbindungskörper würde dabei vorzugsweise in einer zusätzlichen Richtung bewegt, so dass er zyklisch abwechselnd in drei verschiedene Positionen bringbar wäre.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum zyklischen Regenerieren von mehreren Suppressoren (6, 6a, 6b) einer Vorrichtung zur Ionenchromatografie, bei dem während einer Analyseperiode jeweils einer der Suppressoren als Leitungsstück (5) in einen ersten Leitungszweig (9) eingesetzt ist, der den Ausgang einer Trennsäule (2) mit einem Detektor (4) verbindet, wobei dieser Suppressor (6) nach jeweils einer Analyseperiode durch einen regenerierten Suppressor (6b) ersetzt und der ersetzte Suppressor (6) regeneriert wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein ersetzter Suppressor zum Regenerieren nacheinander in einen oder mehrere weitere Leitungszweige (10, 10a) eingesetzt wird und über diese jeweils wenigstens eine Behandlungsflüssigkeit (7, 7a) durch den eingesetzten Suppressor geleitet wird, bevor dieser später wieder als regenerierter Suppressor in den ersten Leitungszweig eingesetzt wird, und dass ein Suppressor beim Einsetzen in einen Leitungszweig relativ zu dem Leitungszweig in eine Lage bewegt wird, in der er als Leitungsstück eine Lücke (34) dieses Leitungszweigs überbrückt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens gleich viele Suppressoren (6c, 6d, 6e) verwendet werden wie Leitungszweige (9, 10, 10a) vorhanden sind und die Suppressoren in einer festen Reihenfolge, in der jeder Suppressor einen Vorgänger und einen Nachfolger hat, abwechselnd in die Leitungszweige (9, 10, 10a) eingesetzt werden, wobei während jeder Analyseperiode in jedem Leitungszweig (9, 10, 10a) ein Suppressor (6c, 6d, 6e) eingesetzt ist und nach jeweils einer Analyseperiode jeder in einen Leitungszweig eingesetzte Suppressor durch seinen Nachfolger ersetzt wird.
3. Vorrichtung zur Ionenchromatografie, mit mehreren Suppressoren (6, 6a, 6b) von denen während einer Analyseperiode jeweils einer (6) als Leitungsstück in einen ersten Leitungszweig (9) eingesetzt ist, der den Ausgang einer Trennsäule (2) mit einem Detektor (4) verbindet, wobei Mittel vorgesehen sind, um diesen Suppressor (6) nach jeweils einer Analyseperiode durch einen regenerierten Suppressor (6b) zu ersetzen und den ersetzten Suppressor zu regenerieren, dadurch gekennzeichnet, dass zum Regenerieren eines ersetzten Suppressors einer

- oder mehrere weitere Leitungszweige (10, 10a) vorgesehen sind, in die der zu regenerierende Suppressor nacheinander einsetzbar ist und von denen jeder mit wenigstens einer Behandlungsmittel-Quelle (7, 7a) verbunden ist, so dass ein Behandlungsmittel durch den in einen solchen Leitungszweig eingesetzten Suppressor geleitet werden kann, wobei zum Einsetzen der Suppressoren in die verschiedenen Leitungszweige (9, 10, 10a) jeder Leitungszweig eine Lücke (34) aufweist und jeder Suppressor derart bewegbar gelagert ist, dass er in Bezug auf jeden Leitungszweig (9, 10, 10a) in eine Lage bringbar ist, in der als Leitungsstück die Lücke des betreffenden Leitungszweigs überbrückt.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Suppressor (6, 6a, 6b) eine erste Anschlussöffnung (36a) aufweist, die durch ein als Ionentauscher-Reservoir dienendes Leitungsstück mit einer zweiten Anschluss-Öffnung (36b) verbunden ist, dass die Lücken (34) der Leitungszweige (9, 10, 10a) durch je zwei Leitungsöffnungen (35) begrenzt sind, und dass jeder Suppressor (6, 6a, 6b) zum Einsetzen in einen Leitungszweig (9, 10, 10a) in eine Lage bringbar ist, in der jede seiner Anschluss-Öffnungen (36a, 36b) auf eine der Leitungsöffnungen (35) der Lücke des betreffenden Leitungszweigs ausgerichtet ist.
  5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Suppressor (20a, 20b, 20c) auf einer geschlossenen Bahn bewegbar gelagert ist und die Lücken der Leitungszweige (9c, 10c) in Bezug auf diese Bahn derart angeordnet sind, dass jeder Suppressor durch eine entlang seiner Bahn verlaufende Bewegung in einen beliebigen Leitungszweig (9c, 10c) einsetzbar ist.
  6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass alle Suppressoren (20a, 20b, 20c) auf einer gemeinsamen, geschlossenen Bahn bewegbar gelagert sind.
  7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Suppressoren (20a, 20b, 20c) durch eine Wirkverbindung (16) derart gekoppelt sind, dass sie nur gemeinsam bewegt werden können, so dass die Position eines Suppressors (20a) von der Position der anderen Suppressoren (20b, 20c) abhängig ist, und dass die Suppressoren (20a, 20b, 20c) in eine der Anzahl Suppressoren entsprechende Anzahl von Arbeitspositionen bringbar sind, in denen jeweils ein anderer Suppressor in den ersten, die Trennsäule (2c) mit dem Detektor (14) verbindenden Leitungszweig (9c) eingesetzt ist.
  8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass alle Suppressoren (20a, 20b, 20c) an einem gemeinsamen, bewegbar gelagerten Verbindungskörper (16) befestigt sind.
  9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Anschlussöffnungen der Suppressoren (20, 24, 28) in einer Aussenfläche des Verbindungskörpers (16, 22, 27) befinden und der Verbindungskörper derart bewegbar gelagert ist, dass die Leitungsöffnungen der Leitungszweige immer im Bereich dieser Aussenfläche liegen und durch diese verschlossen sind, sofern sich nicht die Anschlussöffnung eines Suppressors (20, 24, 28) in ihrem Bereich befindet.
  10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Leitungsöffnung (25, 26, 31, 32) grösser als die Anschlussöffnungen der Suppressoren ist, so dass die Anschlussöffnungen verschiedener Suppressoren an unterschiedlichen Stellen auf diese Leitungsöffnung (25, 26, 31, 32) ausrichtbar sind, wobei der ausserhalb der Anschlussöffnungen liegende Bereich der Leitungsöffnung durch die Aussenfläche des Verbindungskörpers verschlossen ist.
  11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbindungskörper (16, 22) um eine Rotationsachse drehbar gelagert ist, so dass jede Anschlussöffnung entlang einer Kreisbahn bewegbar ist.
  12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Suppressor (20a, 20b, 20c) mit einem Bewegungsantrieb (19) gekoppelt ist und durch Aktivieren des Bewegungsantriebs in die verschiedenen Leitungszweige (9c, 10c) einsetzbar ist, und dass der Bewegungsantrieb (19) zum zyklischen Ersetzen und Regenerieren der Suppressoren (20a, 20b, 20c) mit einer Steuereinrichtung verbunden ist.
  13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Suppressoren ein Volumen kleiner als 800 mm<sup>3</sup> und vorzugsweise zwischen 50 und 500 mm<sup>3</sup> haben, das mit einem Ionentauscher-Harz gefüllt ist.



Fig. 1

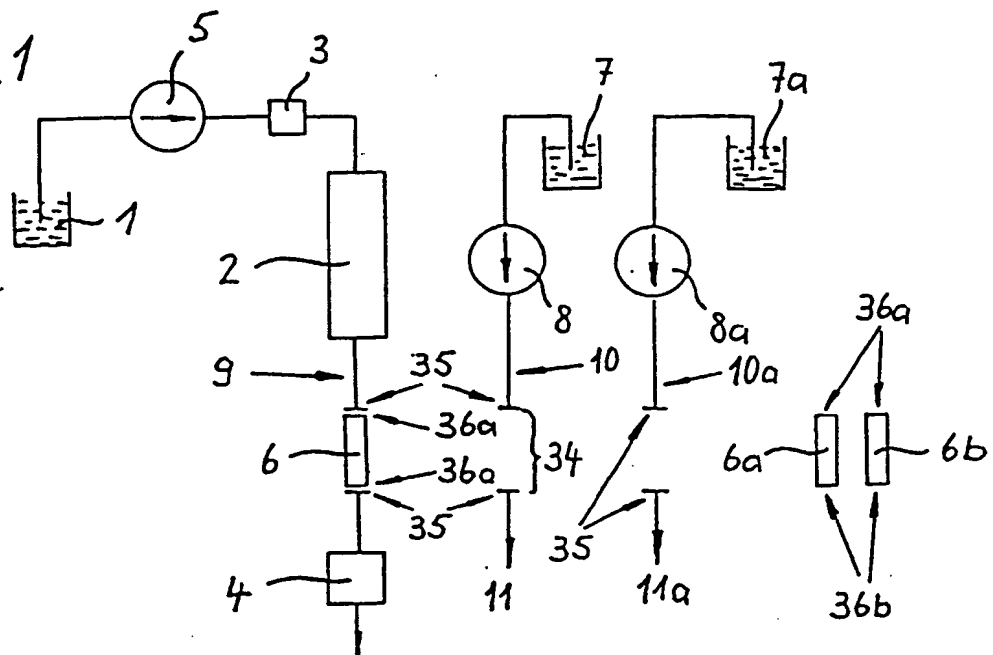
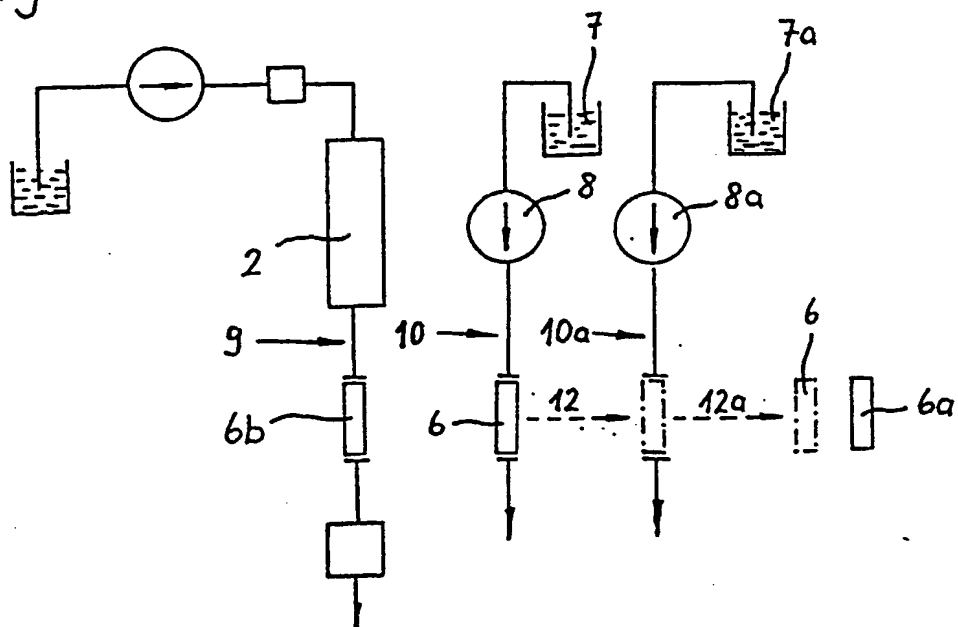
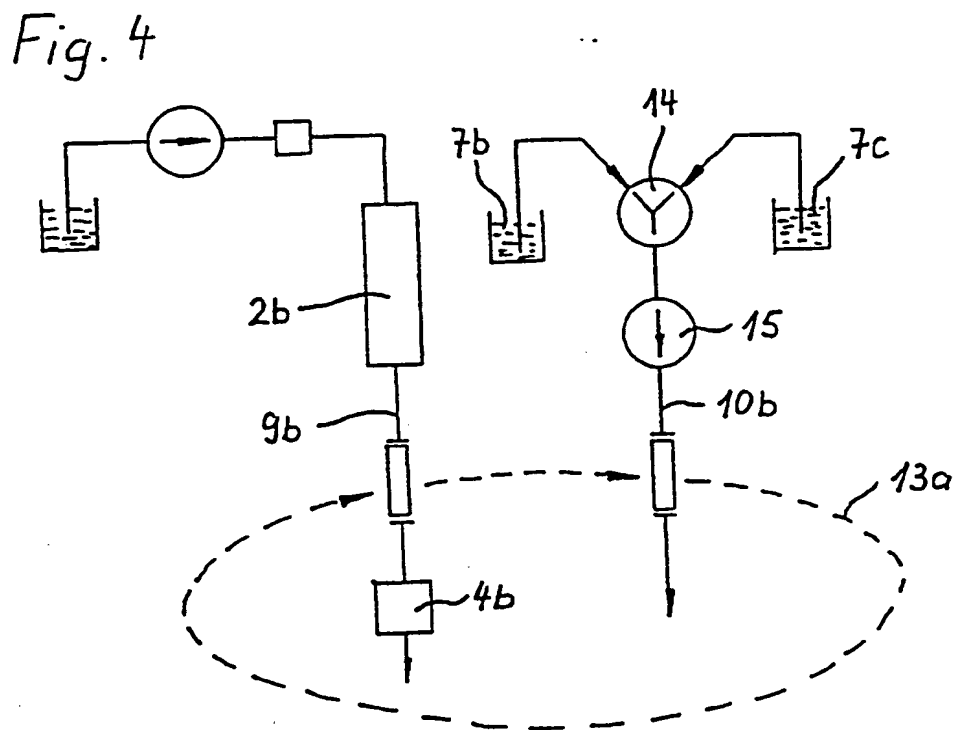
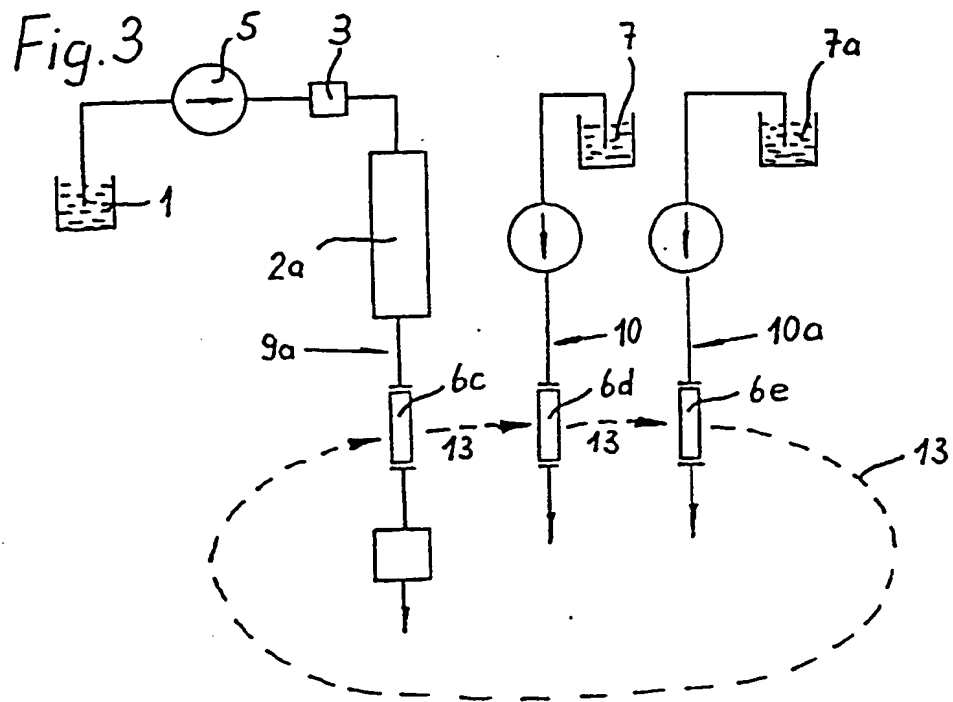


Fig. 2





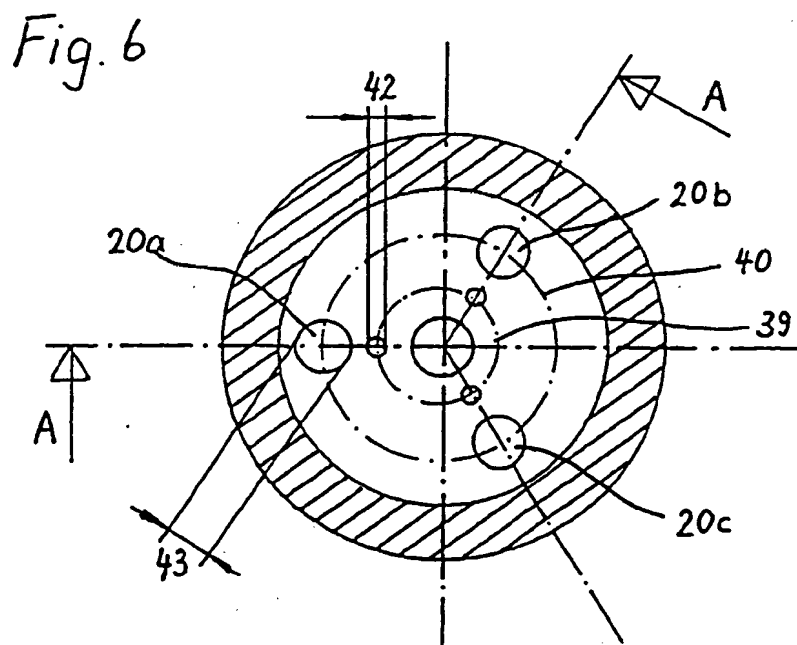
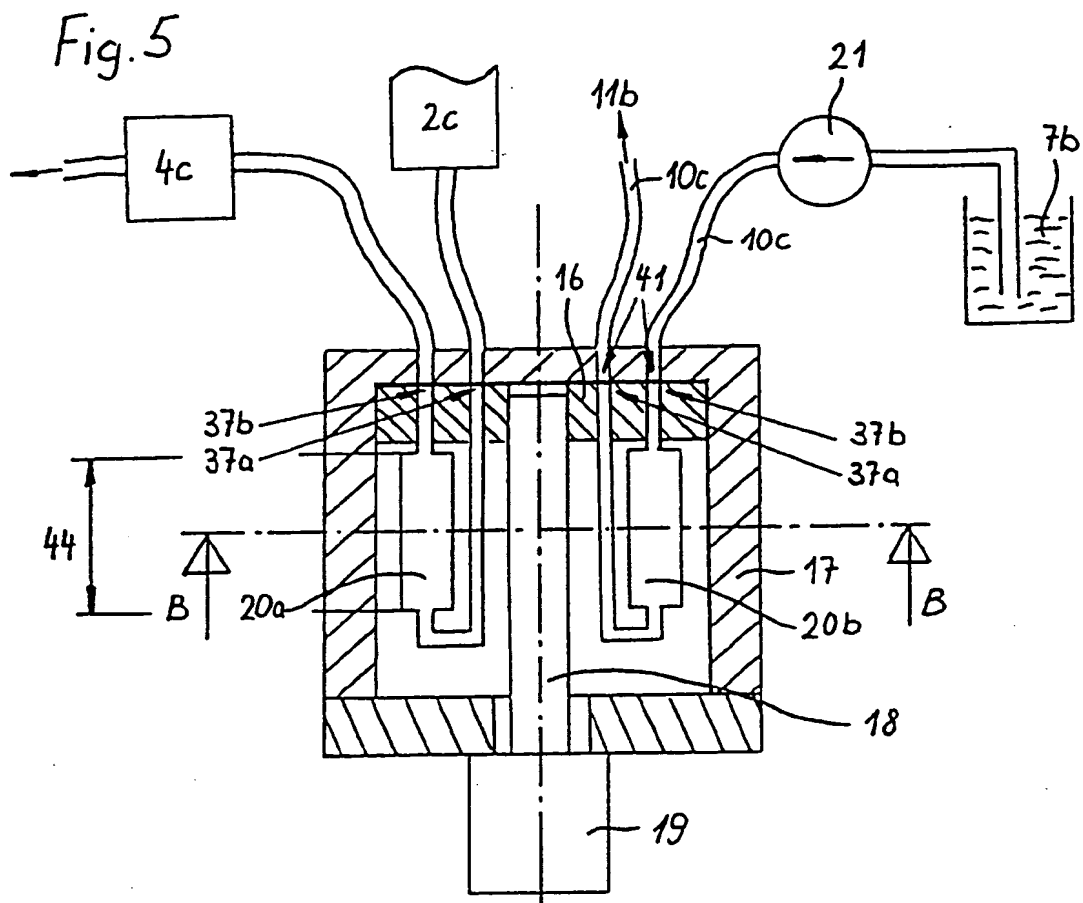


Fig. 7

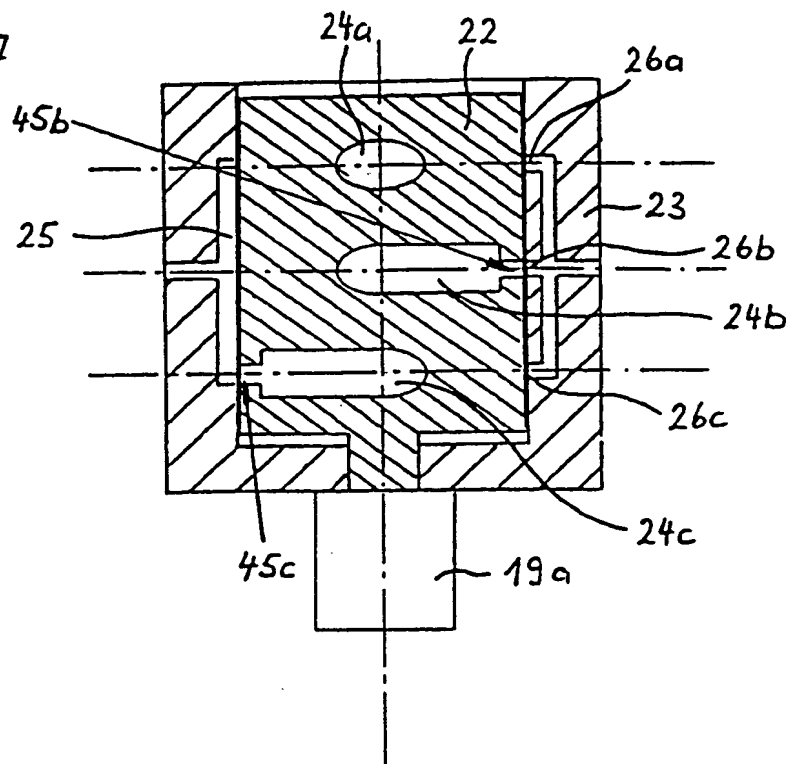


Fig. 8

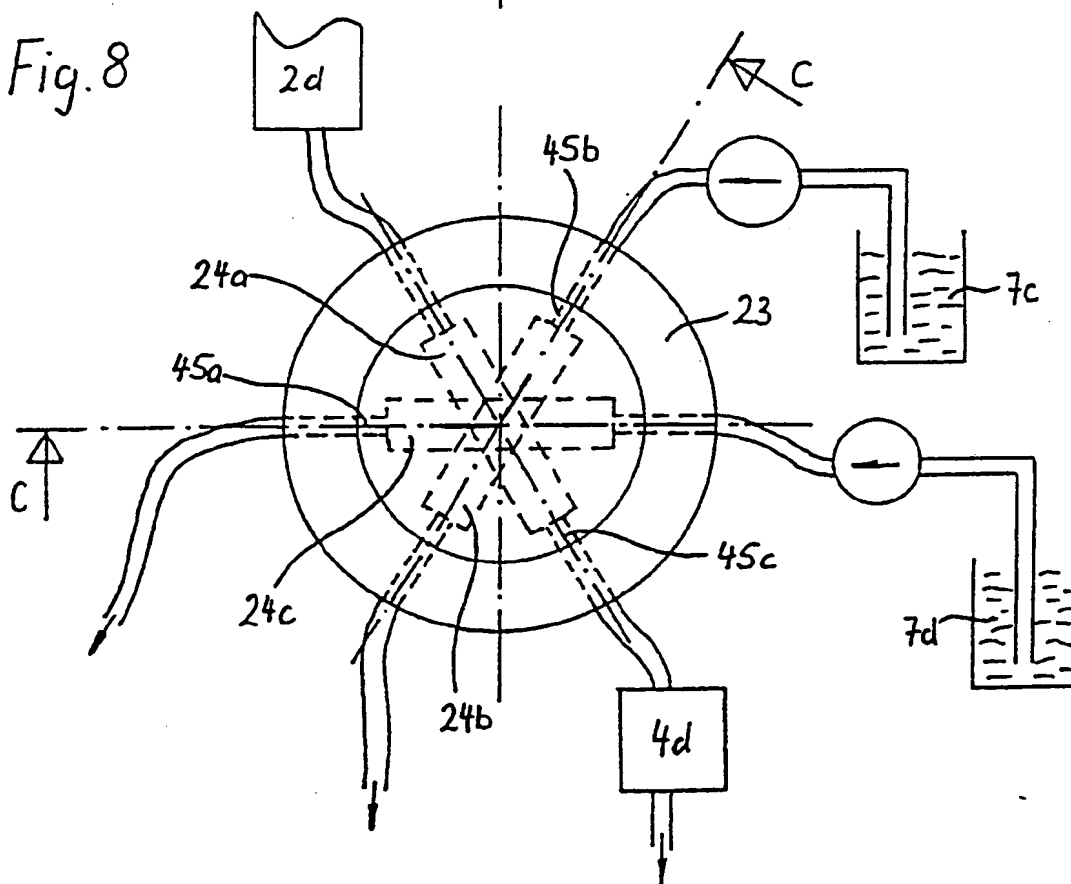
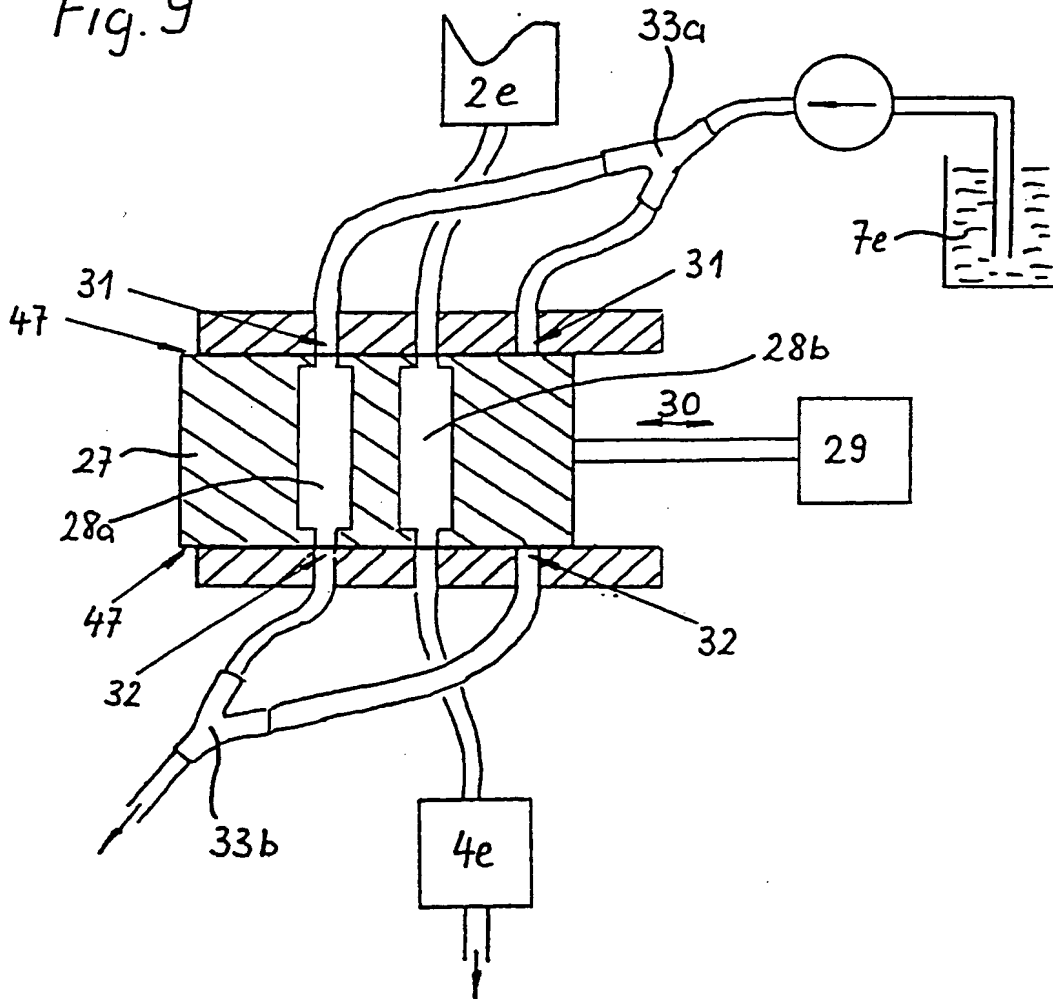


Fig. 9





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 81 0015

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	US-A-3 920 397 (SMALL ET AL.) 18.November 1975 * Spalte 5, Zeile 17-36; Abbildung 2 *	1,3	G01N30/96
A	US-A-4 808 317 (BERRY ET AL.) 28.Februar 1989 * Spalte 4, Zeile 30 - Spalte 9, Zeile 36; Abbildungen 1-3 *	1,3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21.März 1996	Prüfer Zinngrebe, U
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überelastimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 103 (01.11.94) (P4/C01)